

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年12月11日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/101929 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C07C 69/82, 67/52, 67/54, 67/03, C08J 11/24 目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 佐藤 菊智 (SATO, Kikuchi) [JP/JP]; 〒720-2411 広島県 福山市 加茂町中野 3 丁目 6 8 番地 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06878
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 30 日 (30.05.2003) (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都 新宿区 四谷四丁目 3 番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-163221 2002 年 6 月 4 日 (04.06.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
特願2003-26123 2003 年 2 月 3 日 (03.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アイエス (AIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 修司 (IN-ADA, Shuji) [JP/JP]; 〒105-0002 東京都 港区 愛宕 2 丁 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESSES FOR THE PURIFICATION OF BIS(2-HYDROXYETHYL) TEREPHTHALATE

(54) 発明の名称: ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート の精製方法

(57) Abstract: The invention aims at providing a process for recovering high-purity bis(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) efficiently from an ethylene glycol (EG) solution containing crude BHET, particularly a depolymerization solution obtained by depolymerizing a polyester comprising polyethylene terephthalate (PET) as the main component with EG, while suppressing the formation of impurities such as diethylene glycol (DEG), DEG esters and oligomers. The invention relates to a process for the purification of BHET which comprises crystallizing the depolymerization solution under specified temperature conditions and subjecting the obtained mixture to solid-liquid separation, and to a process for the purification of BHET which comprises the evaporation step of evaporating low-boiling components from the depolymerization solution under specified conditions to thereby obtain a melt and the molecular distillation step of distilling the obtained melt under specified conditions and recovering a specific fraction.

(57) 要約: 本発明の目的は、粗BHET(ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート)を含有するEG(エチレングリコール)溶液、特にPET(ポリエチレンテレフタレート)を主成分とするポリエステルをEGを用いて分解した分解生成溶液から、DEG(ジエチレングリコール)、DEGエステルおよびオリゴマー等の不純成分の副生を極力抑え、効率良く高純度のBHETを得る方法を提供することにある。本発明は、該分解生成溶液を特定の温度条件で、晶析し、固液分離することからなるBHETの精製方法である。また、本発明は、該分解生成溶液から特定の条件で低沸点成分を蒸発させ融解液を得る蒸発工程、および得られた融解液を特定の条件で蒸留し特定の留分を得る分子蒸留工程からなる工程で精製することからなるBHETの精製方法である。

WO 03/101929 A1

明 細 書

ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの精製方法

5 技術分野

本発明はビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの精製方法に関する。
さらに詳しくは、不純物としての２－ヒドロキシエチル〔２－（２－ヒドロキシエ
トキシ）エチル〕テレフタレートおよびオリゴマーを含む粗ビス（２－ヒドロキシ
エチル）テレフタレートのエチレングリコール溶液に特定の条件下で晶析処理お
よび／または蒸留処理を施すことにより、効率良く高品質のビス（２－ヒドロキシ
10 シエチル）テレフタレートを得る精製方法に関する。

背景技術

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称すること
15 とがある）は、繊維、フィルム、樹脂など各種成形品分野で広く用いられている。
PETは、通常、ジメチルテレフタレートまたはテレフタル酸とエチレングリコ
ール（以下、EGと略称することがある）とを触媒の存在下反応させる方法で製
造されるが、その際用途に応じた要求特性を満足させる目的で特性付与剤、例え
ば、安定剤、着色剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤等を添加することが行なわれて
20 いる。特に最近ではPETを飲料用容器に使用する場合、内容物の品種によって
はその品質を維持するために紫外線カット性やガスバリア性といった機能が要求
され、その方策として例えば紫外線吸収剤またはガスバリア性ポリマーを混合す
る、あるいは該ポリマーを薄層で積層して多層容器とする手段が用いられている。

その一方で、ポリエチレンテレフタレート成形品、特にポリエチレンテレフタ
25 レート製ボトル（PETボトル）の使い捨てが環境を悪化するとして社会問題と
なっており、この回収、再利用が進められている。

この方法の一つとして、使用済みのPETボトルを回収し、該ボトルを粉碎し
てチップまたはフレークとし、これを洗浄精製して他の成形品の成形原料に用い

る、いわゆるマテリアルリサイクル法が実用に供されている。この方法で得られる成形原料のPETは金属、ガラス、異種樹脂等の異物の混入を防止し、あるいは該異物を低コストで除去するのが極めて難しく、この異物が他の成形品の製造における生産効率を低下し、製品の品質低下や製造コストの上昇をもたらし、問題になっている。また、この方法では、回収PETボトル中に着色PETボトルが混入した場合、その分別に高いコストがかかり成形原料の高コスト化をもたらすことから、これを回避する手段として着色PETボトルの使用を止め、その代わりに透明PETボトルの胴部に着色ラベルを付けることが行なわれている。しかし、この手段も美観を損ない、かつコスト高をもたらし、着色ラベルの効果が十分でないという問題を抱えている。さらには、異種ポリマーを混合または積層して機能性を付与した透明PETボトルの場合は、その分別は極めて困難なものとなる。

PETボトルのリサイクル方法としては他の方法も検討され、その一つにケミカルリサイクル法がある。本発明者らは、この方法によるPETボトルの再生処理に関し、回収したPETボトルを粉碎したチップまたはフレークを過剰のエチレングリコールを用いて解重合し、得られる分解生成溶液（解重合反応生成溶液：EG溶液）を精製処理に付して高純度のビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（以下、BHETと略称することがある）を製造する方法について研究した結果、前記反応生成溶液を脱色処理、脱イオン処理、晶析処理、蒸留処理等を組合せて精製することにより高純度のBHETを得ることができることを見出し、先に提案した（特許文献1～16参照）。

（特許文献1）特開2000-53802号公報

（特許文献2）特開2000-169623号公報

（特許文献3）特開2000-239233号公報

25 （特許文献4）特開2001-18224号公報

（特許文献5）特開2001-48834号公報

（特許文献6）特開2001-48835号公報

（特許文献7）特開2001-48836号公報

(特許文献 8) 特開 2001-48837 号公報

(特許文献 9) 特開 2001-322967 号公報

(特許文献 10) 特開 2001-335539 号公報

(特許文献 11) 特開 2002-121173 号公報

5 (特許文献 12) 国際公開第 01/10812 号パンフレット

(特許文献 13) 国際公開第 01/19775 号パンフレット

(特許文献 14) 国際公開第 01/29110 号パンフレット

(特許文献 15) 国際公開第 01/56970 号パンフレット

(特許文献 16) 国際公開第 02/10117 号パンフレット

10 本発明者らは、さらに、この方法における精製効率のさらなる向上、品質のさらなる向上の研究を進めた結果、BHE T 以外の不純成分、特にジエチレングリコール（以下、DE G と略称することがある）成分や機能性付与を目的として使用した成分は BHE T の品質低下をもたらすことから、製品 BHE T 中のこれらの成分の濃度を極力抑えることを検討した。

15 DE G 成分や機能性付与成分はケミカルリサイクルの出発物質（PET ボトル）中に含まれているため、これらの成分は副反応を抑えつつ効率良く除去しなければならない。

また、DE G 成分は解重合工程での副生もさることながら分解生成溶液の精製処理過程、例えば脱イオン処理時に EG の脱水縮合により生じる。また、DE G
20 と BHE T のエステル交換反応により生じる 2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレート（以下、DE G エステルと略称することがある）も BHE T の品質低下をもたらす。しかし、DE G 成分はその特性が EG または BHE T に近いこともあり製品 BHE T 中から分離除去することが極めて難しい。

25 本発明者らは BHE T の効率的な精製方法を検討した結果、分解生成溶液の晶析条件によっては析出物中の DE G 成分や機能性付与成分の濃度を小さくすることができることを見出した。

また、DE G 成分や機能性付与成分の多い BHE T を分子蒸留にかけると、製

品B H E T中のD E G成分や機能性付与成分が多くなることを許容するか、製品収率を小さくせざるを得ず、これを防止するには前工程においてD E G成分や機能性付与成分の除去や副生防止をできるだけ図ることが有効であることを見出した。

- 5 また、分解生成溶液からB H E Tを晶析させる際、B H E Tの晶析が分解生成溶液の電気伝導度の影響を受けるので、固液分離しやすいように析出物の結晶サイズを大きくするには、該電気伝導度を小さくするのが有効であること等を見出した。

本発明者らは、さらにB H E Tを蒸留精製するとき該B H E Tを高温下にさらすために重縮合反応が進行し、重合度2～20のオリゴマーが副生することを見出した。

したがって、本発明の目的は、粗B H E Tを含有するE G溶液、特にP E Tを主成分とするポリエステルをE Gを用いて分解して得た、B H E Tを主たる溶質として含み、E Gを主たる溶媒とする分解生成溶液から精製処理過程での不純成分、特にD E G、D E Gエステルおよびオリゴマーの副生を極力抑え、かつ、これら不純成分を効率良く分離して高純度のB H E Tを得る精製方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、P E Tを主成分とするポリエステルをE Gを用いて分解して得た分解生成溶液、特に回収P E Tを主成分とするポリエステルをE Gを用いて分解して得たB H E Tを主たる溶質として含み、E Gを主たる溶媒とする溶液から、ジエチレングリコール成分、さらにはガスバリア性ポリマーに由来する成分（ガスバリア剤成分）を含む場合は該ガスバリア剤成分の含有量のより少ないB H E Tを晶析分離する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、P E Tを主成分とするポリエステルをE Gを用いて分解して得た分解生成溶液、すなわちB H E Tを主たる溶質として含み、E Gを主たる溶媒とする溶液を脱イオン処理、晶析処理に付して、ジエチレングリコール成分、さらにはガスバリア剤成分を含む場合は該ガスバリア剤成分の含有量のより少ないB H E Tを効率良く晶析分離する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、粗B H E Tを含有するE G溶液、特にP E Tを主成分とするポリエステルをE Gを用いて分解して得た分解生成溶液、すなわちB H E Tを主たる溶質として含み、E Gを主たる溶媒とする溶液を溶媒除去、分子蒸留に付して、ジエチレングリコール成分の含有量のより少ないB H E Tを効率

5 良く分離する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、粗B H E Tを含有するE G溶液、特にP E Tを主成分とするポリエステルをE Gを用いて分解して得た分解生成溶液、すなわちB H E Tを主たる溶質として含み、E Gを主たる溶媒とする溶液を特定の晶析処理、溶媒除去処理、分子蒸留に付して効率良く、かつ高い品質のB H E Tを得る精製

10 方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになるう。

発明の開示

本発明によれば、本発明の上記目的は、第1に、

15 粗ビス（2－ヒドロキシエチル）テレフタレートを含有するエチレングリコール溶液を、

（1）該溶液を飽和溶解度以上の温度から15～30℃の範囲の温度まで冷却し、かつ、この範囲の温度に少なくとも1時間維持する晶析工程、および

（2）析出したビス（2－ヒドロキシエチル）テレフタレートを主成分とする析

20 出物を15～30℃の範囲の温度に維持しながら固液分離し、ビス（2－ヒドロキシエチル）テレフタレートを主成分とするケーキを得る固液分離工程、

からなる工程で精製する、ビス（2－ヒドロキシエチル）テレフタレートの精製方法（以下、第1方法という）によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的は、第2に、

25 粗ビス（2－ヒドロキシエチル）テレフタレートを含有するエチレングリコール溶液を、

（1）（a）該溶液を第一蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力300～1,000Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離

ジエチレングリコールとの合計含有量が3～10重量%の第一融解液を得る一段目の蒸発工程と、

- (b) 該第一融解液を第二蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力50～250 Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が0.45重量%以下の第二融解液を得る二段目の蒸発工程とからなる蒸発工程、および

- (2) 該第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に導入し、温度180～220℃、圧力25 Pa以下の条件で蒸留し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの主成分とし、2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレート含有量が1.5重量%以下であり、かつ、オリゴマー含有量が1重量%以下である留分を得る分子蒸留工程、

からなる工程で精製する、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの精製方法(以下、第2方法という)によって達成される。

さらに、本発明によれば、本発明の上記目的は、第3に、

- 15 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を、

(1) 該溶液を飽和溶解度以上の温度から15～30℃の範囲の温度まで冷却し、かつ、この範囲の温度に少なくとも1時間維持する晶析工程、

- (2) 析出したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを主成分とする析出物を15～30℃の範囲の温度に維持しながら固液分離し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを主成分とするケーキを得る固液分離工程、

- (3) (a) 該ケーキの融解液を第一蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力300～1,000 Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が3～10重量%の第一融解液を得る一段目の蒸発工程と、

(b) 該第一融解液を第二蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力50～250 Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が0.45重量%以下の第二融解液を得る二段

目の蒸発工程とからなる蒸発工程、および

- (4) 該第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に導入し、温度180～220℃、
圧力25Pa以下の条件で蒸留し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレー
トを主成分とし、2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]
5 テレフタレート含有量が1.5重量%以下であり、かつ、オリゴマー含有量が1
重量%以下である留分を得る分子蒸留工程、
からなる工程で精製する、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの精製
方法(以下、第3方法という)によって達成される。

以下、本発明について、具体例を挙げつつ詳細に説明する。

10

図面の簡単な説明

- 図1は、本発明における好ましい蒸留工程(蒸留装置の組合せ状態)を示す工
程図である。図1において、1は第一蒸発装置、2はコンデンサー、3は融解液
輸送ポンプ、4は第二蒸発装置、5はコンデンサー、6は融解液輸送ポンプ、7
15 は凝縮液受槽、8は分子蒸留装置、9は内部コンデンサー、10は加熱手段、1
1は製品取出し口、12は蒸留釜残取出し口、13は冷媒循環タンク、14は熱
媒タンク、である。

発明を実施するための最良の形態

- 20 まず、本発明の第1方法について説明する。

(出発原料)

- 本発明の第1方法においては、出発原料である粗BHETを含有するEG溶液
として、テレフタル酸系ポリエステル(特にPET)を過剰のEGで解重合し、
その過程でまたは解重合した後不純物除去処理を施したエチレングリコール溶液
25 (EG溶液)、またはテレフタル酸とEGのエステル化反応により得られたEG溶
液(好ましくは脱イオン処理した溶液)を用いることが好ましい。

すなわち、粗BHETを含有するEG溶液は、ポリエチレンテレフタレート
を主成分とするポリエステルをエチレングリコールで分解し、次いで脱色・脱イオ

ン処理して得た溶液を用いることが好ましい。

これらEG溶液は、BHETを主たる溶質とし、EGを主たる溶媒とするものであるが、通常、不純物成分としてDEGエステル（溶質成分）、オリゴマー（溶質成分）、DEG（溶媒成分）等の少なくとも一つの成分を含むことができる。さらに該EG溶液は、機能性付与成分、特にガスバリア剤成分（溶質成分）を含むことができる。

これら溶液のうち、前者のテレフタル酸系ポリエステル（特にPET）を過剰のEGで解重合し、その過程でまたは解重合した後不純物除去処理を施した溶液を用いるのが特に好ましい。これらEG溶液は、後述する晶析工程より前の工程では、通常、溶質が析出しない温度（例えば50℃より高い温度）で100℃を超えない温度、好ましくは70～90℃の温度で取り扱われる。

前記不純物除去処理としては、固形異物の除去処理（例えば、熱時濾過）、活性炭による脱色処理、イオン交換樹脂による脱イオン処理（脱カチオン、脱アニオン処理）などが挙げられる。この処理は異物除去処理、活性炭処理、脱イオン処理の順で行なうのが好ましい。そして、EG溶液がイオン化した着色物質を含む場合、この着色物質は脱イオン処理で除去することができる。また、不溶性ポリマーを含む場合、該ポリマーを熱時濾過で除去することができる。

前記テレフタル酸系ポリエステルとしては、PETボトルを構成するポリエステルであることが好ましい。前記テレフタル酸系ポリエステルとして使用済みペットボトルであり、該ペットボトルの少なくとも一部に紫外線カット剤を含有した着色ペットボトルを用いることが出来る。

前記テレフタル酸系ポリエステルとして、PETのホモポリマーは勿論のこと、この共重合体、例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸、セバチン酸、アジピン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸のごとき脂環族ジカルボン酸等の他の酸成分や1,4-シクロヘキサンジメタノール（以下、1,4-CHDMと略称することがある）、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の他のジオール成分の一種以上を小割合（例えば、全酸

成分当り30モル%以下、好ましくは20モル%以下)共重合したコポリエステル等を挙げることができる。これらの中、PET(ホモポリマー)およびその共重合体が特に好ましい。これらポリエステルは如何なる方法により製造されたものであってもよい。

- 5 前記テレフタル酸系ポリエステルには、小割合(例えば、全構成ポリマー当り40重量%以下、好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%以下)であれば異種ポリマー、例えばポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリグリコール酸等が混合されていてもよい。また、ポリエステルの重縮合反応に用いた触媒(例えば、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等)、安定剤(例えば、リン化合物)、および着色剤(例えば、フタロシアニン系色素、アンスラキノン系色素、モノアゾ系色素、酸化鉄、カーボンブラック等)などが含有されていても良い。
- 10

- 前記テレフタル酸系ポリエステルには、また、多層ボトルを構成するガスバリア層のポリマー、例えばポリメタキシリレンアジパミド(ナイロンMXD6)、ポリグリコール酸等が混ざっていてもよい。
- 15

- 前記テレフタル酸系ポリエステルは、通常、過剰のEGを用いて分解(解重合)されるが、この分解反応は、本発明者が先に提案した方法と条件、例えば前記した国際公開第01/10812号パンフレットに記載されている方法と条件をはじめとして、従来から知られている方法と条件で行なうことができる。
- 20

- この解重合反応を効率的に行うには、例えば、テレフタル酸系ポリエステを、先ずBHETおよび/またはその縮合物(好ましくは、平均重合度が1.1~10の範囲内にあるオリゴマー)を主成分とする解重合剤(好ましくは、粗BHETの蒸留残渣)と高められた温度で接触させて予備的に解重合(予備解重合)し、
- 25 次いで過剰のEG、および解重合触媒(例えば、アルカリ金属化合物)を用いて解重合(本解重合)をさらに進めて粗BHETを含有するEG溶液を調製するのが好ましい。このEGは精製されたEGでも良いが、他のグリコールを小割合含有しているEGや前記EG溶液の晶析・固液分離において発生した粗EGを混合

したEGも使用することができる。また、解重合触媒はテレフタル酸系ポリエステル100重量部に対して0.1~0.5重量部、さらには0.15~0.4重量部を用いることが好ましい。解重合触媒としては水酸化ナトリウム、ナトリウムメチラート等を挙げることができる。

- 5 予備解重合において、テレフタル酸系ポリエステルとBHETおよび/またはその縮合物との量比は、テレフタル酸系ポリエステル1重量部当り、BHETおよび/またはその縮合物を0.1~4.5重量部、さらには0.1~2.0重量部、特に0.1~1.0重量部用いることが好ましい。予備解重合の温度は、180~290℃、さらには190~270℃、特に200~260℃であることが好ましい。反応時間は、0.1~5.0時間、さらには0.3~1.5時間であることが好ましい。予備的解重合により得られる分解生成物（予備解重合物）は平均重合度が約2~40、さらには約5~30のものが好ましい。

予備解重合によって得られる予備解重合物とEGとの解重合反応（本解重合反応）は、170~265℃、さらには190~220℃であることが好ましい。

- 15 この予備解重合物とEGとの量比は、予備解重合物1重量部当り、EGを0.5~8.0重量部、さらには2.0~7.0重量部用いるのが好ましい。予備解重合物の量がEGに対して少なすぎると、生成するBHETの量がEGへの飽和溶解度より小さくなり、脱イオン処理に付される全液量に対して得られる最大の収量より少ない量でしかBHETが得られなくなるため経済的でない。一方、予備
- 20 解重合物の量がEGに対して多すぎると、BHETのオリゴマーが増加してBHETの収率が低下する。また、BHETがEGの飽和溶解度を超えて存在すると、BHETが析出するために脱イオン処理ができなくなる。解重合反応時間は、0.5~5.0時間、さらには0.5~2.0時間であることが好ましい。この解重合によって得られる分解生成溶液はBHETを主成分とする溶質とEGを主成分とする溶媒とから構成され、少ない割合（例えば、全溶質当り20重量%以下、さらには10重量%以下）で重合度が2~20、さらには2~10のオリゴマーを含むことのできるものである。

また、前記解重合剤としてEGを最初から用いる場合には、解重合温度は17

- 0～230℃、さらには190～220℃であることが好ましい。解重合時のテレフタル酸系ポリエステルとEGの量比は、重量比で1：9～3：7であることが好ましい。テレフタル酸系ポリエステルの量がEGに対して少なすぎると、生成するBHETの量がEGへの飽和溶解度より小さくなり、脱イオン処理に付される全液量に対して得られる最大の収量より少ない量でしかBHETが得られなくなるため経済的でない。一方、テレフタル酸系ポリエステルの量がEGに対して多すぎると、BHETのオリゴマーが増加してBHETの収率が低下する。また、BHETがEGの飽和溶解度を超えて存在すると、BHETが析出するために脱イオン処理ができなくなる。
- 10 前記解重合は、解重合反応装置に精留塔を設け、反応溶液から水分を系外へ除去しながら行うのが好ましい。その際、蒸発したエチレングリコールは系内へ戻すようにするのが好ましい。解重合をこのようにして行なうことでカチオン交換体と接触せしめるEG溶液中の水分量を少なくすることができるので、脱カチオン処理に伴う加水分解反応を抑制することができる。カチオン交換体と接触せしめるEG溶液中に含まれる水分量が0.5重量%以下となるように調整することが好ましい。水分量は、該EG溶液を京都電子工業（株）製MK-SS型カールフイッシャー水分計により計測することで得られる。
- 15 かかる解重合反応により得られる分解生成溶液は、通常、BHETを主たる溶質（分解生成物）とし、EGを主たる溶媒とし、副溶質として、原料のテレフタル酸系ポリエステル（特にPET）に含まれていたり、解重合時の副反応により発生したりするDEGエステルを含み、さらに他の溶質成分としてBHETのオリゴマーやモノ（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（以下、MHETと略称することがある）を、また非溶質成分として原料テレフタル酸系ポリエステルに含まれていたDEG成分や解重合時の副反応により発生したDEG成分による遊離DEG等を含むことができる。さらに、原料のテレフタル酸系ポリエステル（特にPET）にガスバリア剤が混ざっている場合にはガスバリア剤成分を含んでおり、また解重合に用いた触媒（例えば、アルカリ金属化合物）、ポリエステルの重縮合反応に用いた触媒（例えば、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等）、
- 20
- 25

安定剤（例えば、リン化合物）、着色剤（例えば、フタロシアニン系色素、アンスラキノン系色素、モノアゾ系色素、酸化鉄、カーボンプラック等）、および種々の予想し難い汚れ等に由来する不純物イオン等を含むことができる。

- 本発明の第1方法における粗B H E Tを含有するE G溶液は、不純物除去処理
- 5 や晶析処理時の溶液の固形分（溶質）濃度が好ましくは5～40重量％、さらに好ましくは10～30重量％、特に好ましくは17～23重量％である溶液であることが好ましい。そして、解重合反応（分解反応）で得られたE G溶液の固形分濃度がこの範囲を満足しない場合には、E Gを用いて濃度調整することが好ましい。
- 10 本発明の第1方法における粗B H E Tを含有するE G溶液は、晶析処理に付する前に、溶質が析出しない温度（例えば50℃より高い温度）で100℃を超えない温度、好ましくは70～90℃の温度で活性炭層を通過せしめることにより脱色し、さらにカチオン交換体と接触せしめ、次いでアニオン交換体に接触せしめて、着色成分、カチオンおよびアニオンの含有量を減少させることが好ましい。
- 15 このイオン交換処理にてE G溶液の電気伝導度を0.2～0.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、さらには0.2～0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とするのが好ましい。さらに、該E G溶液のpHを2.5～7.0、さらには3.0～5.0とするのが好ましい。この電気伝導度を0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ より小さくするには、イオン交換処理の時間を長くする必要があり、このことが副反応を増大させ、またpHが2.5より小さくなる、
- 20 すなわち酸性側に近づくことになり好ましくない。一方、0.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ より大きいと、晶析処理において析出粒子の成長が阻害され、析出粒子が小さく、濾過における収率の低下および不純物の残留による品質の低下をもたらす、好ましくない。なお、電気伝導度はサンプルにフォックスボロー社製導電率計873Cを直接適用することで計測することができる。
- 25 前記E G溶液の脱イオン処理は、例えばカラム等に充填したイオン交換体の層中に該E G溶液を通過させて両者を接触させることで行なうことができる。該E G溶液が懸濁液である場合、イオン交換体充填層内に閉塞を生じて該E G溶液の通過不良または通過抵抗斑による偏流が起こり、安定した脱イオン処理がし難く

なる。したがって、カチオン交換体およびアニオン交換体ならびにEG溶液の接触は、必要に応じEG溶液から1 μm 以上の固形不純物（例えば微粒子）を除去した後、EG溶液の温度をイオン交換樹脂の最高使用温度以下であって、かつ、BHETの結晶がEG溶液から析出しない温度に維持しながら行なうのが好ましい。

一般に、カチオン交換体の最高使用温度はアニオン交換体のそれよりも高いので、カチオン交換処理後にEG溶液をアニオン交換体の最高使用温度以下まで冷却するか、あるいはアニオン交換体の最高使用温度以下でカチオンおよびアニオンの交換処理を行なうのがよい。イオン不純物に占めるカチオンの割合はアニオンの割合に比して圧倒的に多いのが普通であり、またカチオン交換処理後のEG溶液は著しく酸性側に移行しており、このことがEG溶液中の副反応（BHETとDEGのエステル交換反応やBHETの加水分解反応）につながるために、pH調整も兼ねてカチオン交換処理後に長い時間を経過させないでアニオン交換処理を行なうのが好ましい。

本発明においては、EG溶液はカチオン交換体と滞留時間3～30分、好ましくは3～15分で接触させる。さらに、分解生成溶液とカチオン交換体との接触は空間速度1～12 h r^{-1} 、さらには空間速度4～9 h r^{-1} で行うのが好ましい。この滞留時間が3分未満だと、十分なカチオン交換処理が行えず、残存カチオンによる触媒作用でBHETのオリゴマー化につながり、他方30分を超えると、エステル交換反応によりBHETのDEGエステルへの転化量が許容値以上となり、好ましくない。

そして、カチオン交換体との接触後、EG溶液は3秒以上10分以内、好ましくは3秒以上5分以内、さらに好ましくは3秒以上3分以内にアニオン交換体と接触させる必要がある。これによって上記エステル交換反応および加水分解反応を抑制することができる。

カチオン交換体およびアニオン交換体の形状としては、通常の形状をとることができ、例えば粒子状、鎖状、繊維状および無定形状が挙げられる。粒子状である場合、例えばこれをカラムに充填し、前記EG溶液をカラムに流すことにより

両者を接触させることができる。

カチオン交換体としては強酸性カチオン交換樹脂が好ましく、アニオン交換体としては弱塩基性アニオン交換樹脂と強酸性カチオン交換樹脂の混合物が好ましい。カチオン交換樹脂のカチオン交換官能基としては、例えば $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、等が挙げられる。また、カチオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSK1B、SK104、SK110、SK112、SK116等またはアンバーライト（ロームアンドハース（株）製）のIR120B、IR120BN、IR124、200CT等として市販されているものを用いることができる。これらの市販品は通常イオン交換官能基が例えばナトリウム塩等の塩として安定化されているので、使用に際し再生を行なって通常上記の如き酸基に変換して使用する。

アニオン交換樹脂としては、アニオン交換官能基として、例えば $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH})_n\text{H}$ 、 $-\text{N}^+\text{R}_3(\text{OH})^-$ 等（R：アルキル基）を持つものが好ましい。これらのアニオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のWA10、WA20、WA21J、WA30等またはアンバーライト（ロームアンドハース（株）製）のIRA400J、IRA67、IRA96SB、XE583等として市販されているものを用いることができる。これらの市販品のうち、強塩基性アニオン交換樹脂は通常イオン交換官能基が水酸化物イオン OH^- ではなくハロゲンアニオンを持つものとして安定化されているので、使用に際し通常上記のごとき水酸基アニオンを持つものに変換される。これらのうち1級アミン、2級アミン、または3級アミンを交換官能基とする弱塩基性アニオン交換樹脂が好ましい。

前記1～3級アミン型のアニオン交換樹脂は中性ないし酸性（好ましくは酸性）で初めてイオン交換性の $-\text{N}^+\text{R}_3(\text{OH})^-$ が発生するので、弱塩基性アニオン交換樹脂と強酸性カチオン交換樹脂との混合床とすることが好ましい。弱塩基性アニオン交換樹脂と強酸性カチオン交換樹脂の混合割合（容量比）は1：3～5：1、好ましくは1：2～3：1である。

前記アニオン交換処理においては、EG溶液はアニオン交換体と滞留時間3～

60分、好ましくは3～40分で接触させる。さらに、EG溶液とアニオン交換体との接触は空間速度 $0.5 \sim 10 \text{ hr}^{-1}$ 、さらに空間速度 $1 \sim 8 \text{ hr}^{-1}$ で行うことが好ましい。

5 本発明の第1方法においては、EG溶液のイオン交換処理が適切であったことを、該EG溶液の電気伝導度、さらにはpHを測定し、これら特性が前述した範囲にあることを確認するのが好ましい。もし、処理が不適切であったと判断された場合は、再度イオン交換処理を行なうのが好ましい。イオン交換処理後の（晶析処理に供する）EG溶液中のDEGエステルの濃度は、全溶質当り、8重量%以下、さらには1～8重量%、特に1～6重量%であることが好ましい。

10 (晶析工程)

本発明の第1方法における粗BHETを含有するEG溶液は、飽和溶解度以上の温度（好ましくは $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $70 \sim 90^\circ\text{C}$ ）として溶質を完全に溶解してから、 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $15 \sim 27^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで冷却し、この範囲の温度に少なくとも1時間、好ましくは1～12時間、さら
15 らに好ましくは2～10時間、特に好ましくは3～8時間維持して、析出物の平均粒子径が $40 \sim 200 \mu\text{m}$ （島津製作所製SALD-200V ERを用いて、EGで10倍希釈して測定）になるようにBHETを析出させる。

例えば、飽和溶解度以上の温度から $15 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲の所定の温度にまで冷却し、その温度で所定の時間、維持することが好ましい。所定の温度に冷却した
20 後、 $15 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲の温度であれば、多少、昇温または降温してもよい。維持する時間は 30°C になった時点から起算する。

この温度維持によって、析出物中のDEG成分の含有量を低減することができる。この温度が 15°C より低いと、DEGエステルの析出量が増大し、一方 30°C より高いと、BHETの溶解度が増加して晶析処理の収量低下をもたらす、好ま
25 しくない。

このEG溶液を飽和溶解度以上の温度から冷却する場合、回分式晶析での冷却では、例えば $0.1 \sim 0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.3^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却速度でゆっくりと冷却するのが好ましい。この冷却速度をとることで、溶液の部分

的な過冷却を防止することができ、また析出物中のDEG成分を少なくすることができる。一方、連続式晶析では、予め15～30℃の範囲の温度に冷却され、析出物を含有するEG溶液に、飽和溶解度以上の粗BHETを含有するEG溶液を添加混合して冷却するのが好ましい。

- 5 本発明の第1方法においては、イオン交換処理された前記EG溶液を冷却し、15～30℃、好ましくは15～27℃の範囲の温度に維持することにより、BHETの結晶を成長させ、固液分離を行ないやすくする。晶析温度を下げれば下げる程、濾液中の固形分濃度が下がり、晶析されるケーキの量が増えるが、該EG溶液はDEGエステル、場合によりガスバリア剤成分、を含有しているために、
- 10 晶析温度を下げるとBHETの晶析に付随して、DEGエステル、ガスバリア剤成分の晶析も進み、ケーキ中のBHETの純度が低下するという問題が発生する。

一方、晶析温度を上げると、BHETの晶析が進まず、BHETの溶解度が増加し、目的とする収率が得られなくなるという問題が発生する。EG溶液の特性に合せた温度の最適化が必要である。

- 15 本発明の第1方法における晶析処理によって、析出したBHETの結晶を効率良く濾過できる大きさにすることができ、かつまたDEGエステルやガスバリア剤成分の晶析を極力抑えることができる。このため、晶析後の固液分離において、DEGエステル、遊離のDEGやガスバリア剤成分は主として濾液の方に残し、濾過ケーキ中のDEGエステルおよびガスバリア剤成分の濃度を下げることがで
- 20 きる。また晶析処理により、出発原料中の残存着色物質を、析出したBHETの結晶から分離することができる。

(固液分離工程)

- 本発明の第1方法においては、晶析処理後の固液分離は晶析処理時の温度、すなわち15～30℃の範囲の温度を維持しながら行なう。晶析処理後の析出物は
- 25 濾過方式で固液分離するのが好ましい。さらには、析出物を通気度が3～30 $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ の濾布を用いたフィルタープレスで濾別するのが好ましい。濾布の通気度が3 $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ より小さいと、目詰まりし易く処理能力が低下し、しかも濾過ケーキ中の含液量が増してケーキ中の不純物が増加し、一

方通気度が $30 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ より大きいと、濾布の目開きが大きく濾液に微粒子がもれるので、好ましくない。かかる濾過処理によって、固形分濃度が $40 \sim 85$ 重量%、さらには $50 \sim 80$ 重量%である濾過ケーキを得ることが出来る。

- 5 本発明の第1方法において固液分離された析出物（例えば濾過ケーキ）は、さらに蒸留工程に付することにより、高品質のポリエステルを再度製造するための原料として供することができる。本発明者らの検討結果によれば、BHE Tの蒸留効率や製品品質などは、蒸留工程に供する原料中に含まれる不純物（例えばDE Gエステル）に影響を受けるので、本発明の第1方法において得られた析出物
- 10 中の不純物、特にDE Gエステルやガスバリア剤成分の少ない原料を該蒸留工程に供することで、所期の目的を達成することが可能となる。

次に、本発明の第2方法について説明する。

（出発原料）

- 本発明の第2方法における出発原料の粗BHE Tを含有するEG溶液としては、
- 15 溶媒であるEGに溶質（固形分）である粗BHE Tが、溶液全重量に対し、 $5 \sim 85$ 重量%、好ましくは $10 \sim 80$ 重量%溶解しているものであれば特に制限は受けない。そして、この粗BHE Tを含有するEG溶液は、前記第1方法に用いる出発原料のEG溶液を包含し、また該EG溶液の濃縮処理や晶析処理（好ましくは該第1方法による晶析処理）に付して濾別によって得られたケーキを融解した液、すなわち粗BHE TがEGに、溶液全重量に対し、 $40 \sim 85$ 重量%、好ましくは $50 \sim 80$ 重量%溶解しているEG溶液を包含する。さらに説明すると、
- 20 出発原料が濃縮処理や濾過ケーキ以外の溶液である場合には、粗BHE Tの割合は $5 \sim 40$ 重量%、さらには $10 \sim 40$ 重量%であることが好ましい。また出発原料が濃縮処理したものや濾過ケーキの場合、粗BHE Tの割合は $40 \sim 85$ 重量%、さらには $50 \sim 80$ 重量%であることが好ましい。
- 25

本発明の第2方法における出発原料の粗BHE Tを含有するEG溶液についての説明には、固形分（溶質）濃度の説明以外は第1方法の出発原料に用いるEG溶液や該第1方法で得られた濾過ケーキで説明したものがそのまま援用できる。

したがって、第1方法の出発原料で説明した内容は、基本的に、第2方法の出発原料の説明に含まれると理解されるべきである。

さらに説明すると、前記出発原料のEG溶液は溶質として粗BHETを含有し、溶媒としてEGを含有する。溶質の粗BHETは、BHET単独成分からなることが最も好ましいが、通常、BHETの他にMHET、1,4-CHDM、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソフタレート(以下、BHEIと略称することがある)、DEGESTER、オリゴマー(重合度2~20)等の一種以上の溶質を含んでいる。そして該粗BHETはガスバリア剤成分を含んでいないことが好ましい。

また、該粗BHETの中、BHETの占める割合はBHETの回収率向上の点から70重量%以上、さらには80重量%以上であることが好ましい。また該粗BHETの中、不純成分としてDEGESTERの含有量は8重量%以下、1~8重量%、さらには1~6重量%であることが好ましい。該DEGESTERが8重量%を超えて存在すると、蒸留精製時に目的とする品質のBHETを得ることができないため好ましくない。同様に不純成分としてオリゴマーの含有量は15重量%以下、さらには10重量%以下であることが好ましい。該オリゴマーが15重量%を超えて出発原料に存在すると、蒸留精製時に目的とする品質のBHETを得ることができないため好ましくない。また、これら不純成分とBHETの合計含有量が100重量%を超えることがないことはいうまでもない。

溶媒は、EG単独成分からなることが最も好ましいが、通常、EGの他に不純成分として遊離DEGESTER、水等の一種以上を含んでいる。該溶媒の中、EGの含有量は95重量%以上、さらには98重量%以上であることが好ましい。該EGが95重量%未満だと、EG以外の不純成分が原因の副反応が起き易くなるため好ましくない。また該溶媒の中、遊離DEGESTERの含有量は3重量%以下、さらには2重量%以下であることが好ましい。該遊離DEGESTERが3重量%を超えて存在すると、副反応によりDEGESTERができやすくなるため好ましくない。

(蒸発工程)

本発明の第2方法における蒸発工程は、一段目の蒸発工程と二段目の蒸発工程とからなる。一段目の蒸発工程は、第一蒸発装置により、出発原料中の低沸点成分

(EG、水、遊離DEG等)を蒸発させ第一融解液を得る工程である。二段目の蒸発工程は、第二蒸発装置により、第一融解液中の低沸点成分(EG、遊離DEG等)を蒸発させ第二融解液を得る工程である。ここで、低沸点成分とは、BHETより沸点の低い成分(化合物)、例えば水、EG、遊離DEG等をいう。そして、一段目の蒸発工程に供給されるEG溶液は、粗BHETの割合が5~40重量%の場合、溶質が析出しない温度(例えば50℃より高い温度)で100℃を超えない温度、好ましくは70~90℃の温度に加熱され、また粗BHETの割合が40~85重量%の場合、粗BHETが融解しながらも副反応が起こりにくい温度である120℃以下、さらには70~120℃、特に80~120℃で加熱することが好ましい。

これら第一および第二蒸発装置は、出発原料あるいは融解液を膜状に流下させながら低沸点成分(EG、遊離DEG等)を蒸発させる加熱手段を有する蒸発装置(すなわち、流下薄膜式蒸発装置)であることが好ましい。この装置は溶液を短い時間高温にさらすだけで(即ち、短い熱履歴で)低沸点成分を蒸発させることができる利点を有する。これによりEGからDEGへの副生を抑制することができる。また、これらの蒸発装置は真空蒸発を可能にする真空手段を備えている。

(一段目の蒸発工程)

本発明の第2方法における一段目の蒸発工程は、温度130~170℃、好ましくは140~160℃、圧力300~1,000Pa、好ましくは300~700Paで行なう。温度は加熱面の温度である。圧力も加熱面付近の圧力である。もし、温度130℃未満の条件で一段目の蒸発処理を行なうと、低沸点成分(EG、遊離DEG等)を好ましい濃度になるまで蒸発するのに時間がかかりBHETのオリゴマー化が進むため好ましくない。また、温度170℃を超える条件で一段目の蒸発処理を行なうと、高温による熱履歴によりEGがDEGへと副生し、さらにこのDEGとBHETの反応によりDEGエステルが副生するため好ましくない。さらに、圧力300Pa未満の条件で一段目の蒸発処理を行なうと、低沸点成分(EG、遊離DEG等)の蒸発と共に溶質(例えばBHET)も飛沫同伴してしまうため好ましくない。さらに、圧力1,000Paを超える条件で一

段目の蒸発処理を行なうと、低沸点成分（EG、遊離DEG等）を好ましい濃度になるまで蒸発するのに時間がかかりBHETのオリゴマー化が進むため好ましくない。温度、圧力条件は一方でも条件を満たしていないと、好ましくない状態となる。

- 5 一段目の蒸発工程では、得られる第一融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量が、3～10重量%、好ましくは3～6重量%となるように溶媒（EG、水、DEG等）を蒸発させる。この処理時間（溶液が加熱手段と接触している時間）は1秒～2分、さらには1秒～1分であることが好ましい。

- この処理で蒸発留去した溶媒はコンデンサーで冷却し、凝縮液にする。該凝縮
10 液は、再度溶媒として使用するために蒸留精製処理（再精製処理）に直接付することもできるが、本発明ではこの処理に付する前に分子蒸留装置の内部コンデンサーに要する冷媒の少なくとも一部として使用することで、エネルギー消費量の低減を図ることが好ましい。凝縮液は、20～80℃、さらには30～50℃の温度とすることが好ましい。

- 15 （二段目の蒸発工程）

- 本発明の第2方法における二段目の蒸発工程は、第一蒸発装置で蒸発処理しきれなかった、第一融解液中に残存している低沸点成分（EG、遊離DEG等）を蒸発させる。二段目の蒸発工程は、温度130～170℃、好ましくは140～160℃、圧力50～250Pa、好ましくは50～150Paで行なう。温度
20 は加熱面の温度である。圧力も加熱面付近の圧力である。もし、温度130℃未満の条件で二段目の蒸発処理を行なうと、低沸点成分（EG、遊離DEG等）を好ましい濃度になるまで蒸発するのに時間がかかりBHETのオリゴマー化が進むため好ましくない。また、温度170℃を超える条件で二段目の蒸発処理を行なうと、高温による熱履歴によりEGが遊離DEGへと副生し、さらにこの遊離
25 DEGとBHETの反応によりDEGエステルが副生するため好ましくない。さらに、圧力50Pa未満の条件で二段目の蒸発処理を行なうと、低沸点成分（EG、遊離DEG等）の蒸発と共に溶質（例えばBHET）も飛沫同伴するため好ましくない。さらに、圧力250Paを超える条件で二段目の蒸発処理を行なう

と、低沸点成分（EG、遊離DEG等）を好ましい濃度になるまで蒸発するのに時間がかかりBHETのオリゴマー化が進むため好ましくない。温度、圧力条件は一方でも条件を満たしていないと、好ましくない状態となる。

第二蒸発装置では、得られる第二融解液に含まれるEGと遊離DEGの合計含有量を0.45重量%以下、好ましくは0.40重量%以下となるように低沸点成分を蒸発させる。第二融解液に0.45重量%を超えてEGと遊離DEGが残存していると、分子蒸留工程において、DEGの副生およびこれに起因するDEGエステル⁵の副生といった副反応が起きやすくなる。この工程での処理時間（溶液が加熱手段と接触している時間）は1秒～2分、さらには1秒～1分であること¹⁰が好ましい。

蒸発工程で蒸発させて冷却した第一および第二凝縮液中の遊離DEG含有量と、蒸発工程で得られた第二融解液中の遊離DEG含有量とを合せた値は、該凝縮液と第二融解液の合計量に対し、好ましくは2重量%以下である。本発明においては蒸発工程で遊離DEGの生成が抑えられ、遊離DEGが原因であるDEG¹⁵エステルの生成も抑えることができる。したがって精製BHET中のDEGエステルの含有量を低くすることができる。

さらに、第二融解液中のオリゴマー含有量は、好ましくは1.5重量%以下である。すなわち本発明においては蒸発工程でオリゴマーの生成が抑えられている。その結果、精製BHETの回収率を上げることができる。

本発明の第2方法における蒸発工程は、二段で蒸発操作を行なうことを特徴としているが、一段のみで該蒸発操作を行なうと次の不利な点が挙げられる。即ち、一段のみで粗BHET融解液中の溶媒濃度を0.45重量%以下にしようとする²⁰と、過酷な蒸発条件下（例えば170℃を超える温度）に溶液をさらさなければならず、本発明と比べるとDEG副生量およびオリゴマー副生量が多くなってしま²⁵う。また、蒸発装置の規模が大きくなりすぎるためにコスト的にBHETの工業生産性に欠ける。

（分子蒸留工程）

本発明の第2方法における分子蒸留工程は、前記蒸発工程で得られた第二融解

液を分子蒸留する工程である。分子蒸留装置は、該融解液を膜状に流下させながらその一部を蒸発させる加熱手段と、該加熱手段で蒸発（ガス化）させた溶質（留分）を短行程で凝縮させる内部コンデンサーを備えている流下薄膜式分子蒸留装置である。

- 5 そして分子蒸留装置は、該蒸発工程で蒸発させた溶媒の凝縮液を該内部コンデンサーの冷媒の少なくとも一部として用いることができるようにしていることが好ましい。該凝縮液は前述のように、20～80℃、さらには30～50℃の温度に冷却されていることが好ましい。これにより凝縮液を混合した後の冷媒の温度を下げるができる。内部コンデンサーのBHE T凝縮温度は115～12
- 10 5℃であることが好ましい。また、前記加熱手段で蒸発したBHE Tを短行程で凝縮させるには、該加熱手段の加熱面と内部コンデンサーの冷却面を、蒸発したBHE Tの平均自由行程以下の間隔に保てば良い。

- 本発明の第2方法における分子蒸留装置による蒸留は、温度180～220℃、好ましくは185～205℃、圧力25Pa以下、好ましくは15Pa以下で行
- 15 なう。温度は加熱面の温度である。圧力も加熱面付近の圧力である。もし、温度180℃未満の条件で分子蒸留処理を行なうと、目的とするBHE Tが蒸発せず好ましくない。また、温度220℃を超える条件で分子蒸留処理を行なうと、高温による熱履歴により微量の遊離DEGとBHE Tの反応によりDEGエステルが副生するため好ましくない。さらに、圧力25Paを超える条件で分子蒸留処
- 20 理を行なうと、目的とするBHE Tが蒸発しても、該BHE Tが内部コンデンサーにより凝縮する前に蒸留釜残側へ流れてしまうため好ましくない。温度、圧力条件は一方でも条件を満たしていないと、好ましくない状態となる。この処理での時間（粗BHE Tが加熱手段と接触している時間）は1秒～1分、さらには1秒～50秒であることが好ましい。

- 25 分子蒸留装置では、この蒸留処理に供された第二融解液に含まれるBHE Tを全て蒸発させるのではなく、留分と蒸留釜残の重量比が好ましくは9：1～5：5、さらに好ましくは8：2～6：4となるように蒸発させることが望ましい。この比率は、例えば第二融解液中の含有BHE Tが80～90重量%のときは、

- 留分と蒸発釜残の重量比を、例えば7:3とすればよい。このようにすることで、BHE Tの特性と類似している副生DE GエステルをBHE Tと共に蒸留釜残側に残存させ、留分中のDE Gエステル含有量が1.5重量%以下、オリゴマー含有量が1重量%以下という、品質をより一層高めた留分を得ることができる。しかし製品の要求特性が少し低い場合には留分の蒸発割合をより一層高めて収率を向上させることもできる。

分子蒸留工程で発生した蒸留釜残はBHE Tを主成分としているので、前記したポリエステルの解重合の原料として投入することで初期解重合を進めるのに活用することもできる。

- 10 前記分子蒸留工程では、前記したように、内部コンデンサーの冷媒の少なくとも一部として蒸発工程で得られた凝縮液を用いることが好ましいが、この処理をさらに詳しく説明すると、該凝縮液は再度溶媒として使用するために蒸留精製処理（再精製処理）に付するが、この処理に付する前に、該凝縮液を内部コンデンサーの冷媒として使用すると、該凝縮液はBHE Tの蒸気の蒸発潜熱によって加熱され、該内部コンデンサーから排出されるときには高められた温度になっており、この高められた温度が該凝縮液を蒸留精製するときの予熱処理の一部を省略したことに相当するため、エネルギー消費の低減に寄与する。また内部コンデンサー用の冷媒として新たに準備、使用する冷媒の量を少なくすることができる。

（蒸留工程図）

- 20 本発明の第2方法におけるビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートの精製方法についてさらに図面を用いて説明する。図1は好ましい蒸留工程（蒸発・蒸留装置の組合せ状態）を示す図である。図1において、1は第一蒸発装置、2はコンデンサー、3は融解液輸送ポンプ、4は第二蒸発装置、5はコンデンサー、6は融解液輸送ポンプ、7は凝縮液受槽、8は分子蒸留装置、9は内部コンデンサー、10は加熱手段、11は製品取出し口、12は蒸留釜残取出し口、13は冷媒循環タンク、14は熱媒タンク、である。コンデンサー2および5は装置内部設置型または装置外部設置型のいずれの方式も採用することができる。また、第一蒸発装置、第二蒸発装置および分子蒸留装置はそれぞれ真空手段（図示せず）

と結合し、装置内を真空状態にすることができるようになっている。

図 1 において、第一蒸発装置 1 および第二蒸発装置 4 は流下薄膜式蒸発装置であり、第一蒸発装置 1 に出発原料（EG 溶液）を供給し、該装置で加熱蒸発させ低沸点成分（EG、水、遊離 DEG 等）はコンデンサー 2 で冷却凝縮させ第一凝縮液とし凝縮液受槽 7 に受ける。第一融解液は、融解液輸送ポンプ 3 にて第二蒸発装置 4 に供給し、該装置で加熱蒸発させた低沸点成分（EG、遊離 DEG 等）はコンデンサー 5 で冷却凝縮させ第二凝縮液とし蒸留精製系へ回す。

第二融解液は、融解液輸送ポンプ 6 にて分子蒸留装置 8 に供給し、該装置 8 内の加熱手段 10 にて留分を蒸発させ、蒸発させた留分を内部コンデンサー 9 で冷却する。内部コンデンサー 9 で冷却した留分は製品取出し口 11 から製品として取出す。留分以外の残液は、蒸留釜残取出し口 12 から取出す。

凝縮液受槽 7 に受けた蒸発工程からの凝縮液は、好ましい態様として、冷媒循環タンク 13 からの冷媒と混合した後、内部コンデンサー 9 の冷却に使用し、該コンデンサー 9 から排出された（温度の高められた）冷媒は、冷媒循環タンク 13 に戻した後、混合した凝縮液の量に見合う量を分離する。ここで分離された液は蒸留精製処理（回収精製）系に回しても良く、また分子蒸留装置 8 の加熱手段 10 に熱媒を供給する熱媒タンク 14 に供給しても良い。熱媒は熱媒タンク 14 で所望の温度に加熱される。また、蒸留精製処理（回収精製）系で発生した高温の液は熱媒タンク 14 に供給して熱媒として使用することができる。このようにすることで、多段の蒸発、蒸留装置を使った蒸留方法におけるエネルギー消費量を低減することができる。

次に、本発明の第 3 方法について説明する。

本発明の第 3 方法は、前述した第 1 方法と第 2 方法とを結合したものである。したがって、この第 3 方法についての説明は、基本的には、第 1 方法および第 2 方法で説明したものと同一である。以下、重複説明になるところがあると思われるが、第 3 の方法について簡単に説明する。

（出発原料）

本発明の第 3 方法において、出発原料である粗 B H E T を含有する EG 溶液と

は、本発明の第1方法で用いられる出発原料と同じである。したがって、このEG溶液は、テレフタル酸系ポリエステルをEGで解重合し、その過程でまたは解重合した後不純物除去処理を施した溶液、またはテレフタル酸とEGのエステル化反応により得られた溶液（好ましくは脱イオン処理した溶液）であることが好ましい。これらの溶液を調製するための方法は、本発明の第1方法について前記した通りの方法で行なうことができる。該方法により得られた、粗BHETを含有するEG溶液を晶析工程に供する。

（晶析工程）

本発明の第3方法における粗BHETを含有するEG溶液は、本発明の第1方法について説明した方法により晶析工程に付する。すなわち、該EG溶液を飽和溶解度以上の温度として溶質を完全に溶解してから、15～30℃の範囲の温度まで冷却し、かつ、この範囲の温度に少なくとも1時間維持することにより所期の目的を達成することができる。

（固液分離工程）

本発明の第3方法において晶析処理後の析出物は、本発明の第1方法について説明した固液分離工程に付することにより、BHETを主成分とする濾過ケーキを得ることができる。すなわち、晶析により析出したBHETを主成分とする析出物を、晶析温度（15～30℃）に維持しながら固液分離することにより目的の濾過ケーキを得ることができる。該濾過ケーキは、次工程に供するために融解液とするが、該濾過ケーキが融解しながらも副反応が起こりにくい温度（例えば120℃以下、さらには70～120℃、特に80～120℃）で加熱することが好ましい。

（蒸発工程）

本発明の第3方法における蒸発工程は、蒸発工程に供する原料に前記濾過ケーキを使用し、本発明の第2方法について説明した方法により実施する。すなわち、前記濾過ケーキの融解液を第一蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力300～1,000Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、EGと遊離DEGとの合計含有量が3～10重量%の第一融解液を得、該第一融解液を第二蒸発装置

に導入し、温度130～170℃、圧力50～250Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、EGと遊離DEGとの合計含有量が0.45重量%以下の第二融解液を得る蒸発工程により所期の目的を達成することができる。

(分子蒸留工程)

- 5 本発明の第3方法における分子蒸留工程は、前記蒸発工程で得られた第二融解液を、本発明の第2方法について説明した方法により実施する。すなわち、前記第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に導入し、温度180～220℃、圧力25Pa以下の条件で蒸留することにより、所期の目的を達成することができる。

- 10 かくして、本発明によれば、粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを上記操作により精製することにより、効率良く高品質なビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを得ることができる。また、本発明の精製ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートは、重合触媒の存在下重合せしめることによりポリエチレンテレフタレートを製造することができる。

15 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに説明する。なお、この実施例によって本発明が限定されるものでないことは云うまでもない。また、例中の特性は下記の方法により測定した。

1. 各成分の分離、量測定

- 20 試料5mgをクロロフォルムに溶解して約1,000ppmの溶液を調製し、島津製作所製の高速液体クロマトグラフィー(HPLC)LC-6型にて、4.6mm^{ID}×250mm^Lのシリカー60のカラムによって温度40℃、流速1.0ml/分、注入量5μl、移動相としてジクロロメタン/ジオキサンを用い、測定波長240nmで紫外線吸光光度計の検出器を用いて測定した。

25 2. 溶液成分の同定

HPLCのピークを同定するために、LC/MS測定を行った。日本電子製SX-102A型を用いて、上記と同じ条件で測定、同定した。

3. 試料の光学密度

試料5mgをメタノールに溶解して10重量%メタノール溶液とし、UVmini-1240（株）島津製作所製）により、セル長10mm、ブランクはメタノールを用いてゼロ点補正し、この溶液の380nmの吸光度を測定した。

4. 電気伝導度

- 5 フォックスボロー社製導電率計873CCによって連続的に測定した。

5. 含水率

京都電子工業（株）製MK-SS型カールフィッシャー水分計を用いて測定した。

6. pH

- 10 80℃の温度で固形分濃度が20重量%であるエチレングリコール溶液を“JISZ8802”によって測定した。

7. 析出物の平均粒子径

（株）島津製作所製SALD-200VERを用いて、晶析液をEGで10倍希釈して測定した。

15 実施例1

（出発原料の調製）

（予備解重合）

- 着色ペットボトル10重量%混合の使用済みペットボトル（ポリエチレンテレフタレートよりなるボトル）を粉碎調整した平均サイズ8mm角の粉碎フレーク
20 57kg、ならびにビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（BHET）およびそのオリゴマーの混合物25kgを800リットルの攪拌機付きオートクレーブに仕込み、常圧下、温度250℃の条件で予備解重合した。

（解重合）

- 次いで該予備解重合物にエチレングリコール（EG）418kg、および解重
25 合触媒として水酸化ナトリウム0.23kgをそれぞれ加えて、圧力0.15MPa、温度220℃の条件でさらに解重合反応を進め、解重合反応溶液500kgを得た。

（固形異物の除去）

この溶液を180℃に降温して、解重合反応で分解されなかった固形異物（キャップ、ラベル等）を60メッシュのラインストレーナーで除去し、800リットルの冷却槽へ移送した。

（脱色処理）

- 5 冷却槽において該反応溶液の温度を80℃まで下げ、粒径1 μm 以上の顔料、微粒子等の固形異物をカートリッジフィルターで除去した後、活性炭（三菱化学（株）製「ダイアホープ008」105kg）を充填した脱色塔に空間速度0.57 hr^{-1} で該反応溶液を通液して脱色処理を行なった。

（カチオン交換処理）

- 10 次いで、カチオン交換体（ロームアンドハース社製カチオン交換樹脂「アンバーライトIR-120B」25リットル）を充填した脱カチオン塔に温度80℃、空間速度4.8 hr^{-1} でカチオン交換処理を行った。

（アニオン交換処理）

- 15 その後、連結配管内を30秒で通過させてアニオン交換体（ロームアンドハース社製アニオン交換樹脂「アンバーライトIRA96SB」30リットルとカチオン交換樹脂「アンバーライトIR-120B」30リットルの混合物）を充填した脱アニオン塔に温度80℃、空間速度2 hr^{-1} でアニオン交換処理に付し、脱イオン処理を行った。

- 20 該反応溶液のpHはカチオン交換処理前で5.2、カチオン交換処理後で1.8、アニオン交換処理後で4.9であった。また、該反応溶液の電気伝導度はカチオン交換処理前で537 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、アニオン交換処理後で0.4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また、アニオン交換処理後の反応溶液の固形分（溶質）濃度は19.5重量％であった。また、反応溶液の固形分（溶質）中の2-ヒドロキシエチル[2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル]テレフタレート（DEGエステル）の含有
25 量は4.0重量％であった。

（晶析工程）

前記脱イオン処理溶液を晶析槽において80℃から25℃に0.2℃/分の速度で冷却し、25℃で5時間維持し晶析した。析出物の平均粒子径は60 μm で

あった。

(固液分離工程)

その後、25℃に維持しながら、通気度が $5\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ の濾布を用いたフィルタープレスで固液分離を行なって、60重量%の粗BHETを含有するケーキ145kg（採取率29重量%）、および固形分濃度3.5重量%の濾液355kg（採取率71重量%）を得た。該ケーキ中のDEGエステルの含有量は1.8重量%であった。

実施例2

(出発原料の調製)

10 実施例1と同じ方法で行なった。

(晶析工程)

晶析温度を15℃としたこと以外は、実施例1と同じ方法で行った。析出物の平均粒子径は $61\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(固液分離工程)

15 実施例1と同じ方法で行いケーキを得た。

その結果、61重量%の粗BHETを含有するケーキ150kg（採取率30重量%）、および固形分濃度2.5重量%の濾液350kg（採取率70重量%）を得た。該ケーキ中のDEGエステルの含有量は2.3重量%であった。

これらの事実から、通常は晶析温度を下げることにより、晶析効率の向上が期待でき、本発明においても、濾液中の固形分濃度およびケーキ中の固形分濃度とその傾向が認められる。これと同時に、ケーキ中のBHET以外の含有物であるDEGエステルの含有量が、EGへの溶解度の低下に従って増加することが判明した。この結果から、より高純度のBHETを得るために晶析温度は、BHETの結晶が得られる限り高い温度をとる方が良好であることが判明した。

25 比較例1

(出発原料の調製)

実施例1と同じ方法で行なった。

(晶析工程)

晶析温度を5℃としたこと以外は、実施例1と同様の方法でケーキを得た。析出物の平均粒子径は62 μ mであった。

(固液分離工程)

実施例1と同じ方法で行いケーキを得た。

- 5 その結果、62重量%の粗BHE Tを含有するケーキ155kg (採取率31重量%) および固形分濃度1.7重量%の濾液345kg (採取率71重量%) を得た。量的な面からは温度を下げた効果は明確に出ているが、ケーキ中のDEGエステルの含有量は3.0重量%にもなった。

比較例2

- 10 (出発原料の調製)

実施例1と同じ方法で行なった。

(晶析工程)

- 晶析温度を35℃としたこと以外は、実施例1と同様にして操作を行なったところ、十分な晶析結果が得られず、濾液中の固形分濃度が7重量%にもなり次工程へ進むことができなかった。
- 15

表1は、実施例1、2および比較例1について、晶析工程の固形分収率およびDEGエステルの含有量についてまとめたものである。

表1

	晶析液の特性	晶析条件	ケーキ特性			ろ液特性		合計固形分率 wt%
	DEG成分含有率 wt%		採取率 wt%	固形分含有率 wt%	DEG成分含有率 wt%	採取率 wt%	固形分含有率 wt%	
実施例1	4.0	25	29	60	1.8	71	3.5	19.9
実施例2	4.0	15	30	61	2.3	70	2.5	20.1
比較例1	4.0	05	31	62	3.0	69	1.7	20.0

実施例3

(出発原料の調製)

実施例1と同じ方法で行なった。得られた脱イオン処理溶液を図1に示す蒸留

工程での精製に出発原料として用いた。

(一段目の蒸発工程)

出発原料を 138 kg/hr の供給量で一段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、
温度 150°C 、圧力 500 Pa の条件で低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間
5 は 3.6 時間であり、低沸点成分を冷却した第一凝縮液の生成量は 109 kg/hr
で、第一融解液の生成量は 29 kg/hr であった。

第一融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含有量を表2に示す。

(二段目の蒸発工程)

10 次に第一融解液を 29 kg/hr の供給量で二段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、温度 150°C 、圧力 80 Pa の条件で残存低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間は 3.7 時間であり、低沸点成分を冷却した第二凝縮液の生成量は 2 kg/hr で、第二融解液の生成量は 27 kg/hr であった。

第一、第二凝縮液と第二融解液中の遊離DEG含有量、第二融解液中のEGと
15 遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含有量を表2に示す。

(分子蒸留工程)

第二融解液を 27 kg/hr の供給量で流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が $7:3$ となるように留分を留出させるために、温度 195°C 、圧力 13 Pa の条件で分子蒸留を行なった。留分は 19 kg/hr で留
20 出し、蒸留に要した時間は 3.7 時間であった。なお、分子蒸留において内部コンデンサーの冷媒の一部に一段目の蒸発工程で得られた第一凝縮液を全量用いた。得られた留分の分析結果を表3に示す。

実施例4

(出発原料の調製)

25 実施例1と同じ方法で行なった。

(晶析工程)

実施例1と同じ方法で行なった。得られたケーキを窒素雰囲気下、 100°C に加熱融解して、図1に示す蒸留工程での精製に出発原料として用いた。

(一段目の蒸発工程)

出発原料を 50 kg/hr の供給量で一段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、
温度 150°C 、圧力 500 Pa の条件で低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間
は 2.9 時間であり、低沸点成分を冷却した第一凝縮液の生成量は 18 kg/hr
5 r で、第一融解液の生成量は 32 kg/hr であった。

第一融解液中の EG と遊離 DEG との合計含有量、オリゴマー含有量を表 2 に
示す。

(二段目の蒸発工程)

次に第一融解液を 32 kg/hr の供給量で二段目の流下薄膜式蒸発装置に供
10 給し、温度 150°C 、圧力 80 Pa の条件で残存低沸点成分を蒸発させた。蒸発
処理時間は 2.9 時間であり、低沸点成分を冷却した第二凝縮液の生成量は 2 kg/hr
で、第二融解液の生成量は 30 kg/hr であった。

第一、第二凝縮液と第二融解液中の遊離 DEG 含有量、第二融解液中の EG と
遊離 DEG との合計含有量、オリゴマー含有量を表 2 に示す。

15 (分子蒸留工程)

第二融解液を 30 kg/hr の供給量で流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留
分と蒸留釜残との重量比が $7:3$ となるように留分を留出させるために、温度 1
 95°C 、圧力 13 Pa の条件で分子蒸留を行なった。留分は 21 kg/hr で留
出し、蒸留に要した時間は 2.9 時間であった。得られた留分の分析結果を表 3
20 に示す。

比較例 3

(出発原料の調製)

実施例 1 と同じ方法で行なった。

(蒸発工程)

25 一段目の蒸発工程を以下のように行い、二段目の蒸発工程は行なわなかった。
すなわち、出発原料を 25 kg/hr の供給量で蒸発装置に供給し、温度 150°C 、
圧力 500 Pa の条件で低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間は 20 時間であ
り、低沸点成分を冷却した凝縮液の生成量は 20 kg/hr で、融解液の生成量

は5 kg/h rであった。

第一凝縮液と第一融解液中の遊離DEG含有量、第一融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含有量を表2に示す。

(分子蒸留工程)

- 5 上記操作により得られた第一融解液を5 kg/h rの供給量で流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が7 : 3となるように留分を留出させるために、温度190℃、圧力13 Paの条件で分子蒸留を行なった。留分は3.5 kg/h rで留出し、蒸留に要した時間は20.1時間であった。得られた留分の分析結果を表3に示す。
- 10 表3からわかるように、一段目の蒸発装置のみで蒸発処理を行なうために、低沸点成分であるEGが多量に存在する条件下で長時間溶媒蒸発を行なったため、留分中のDEGエステル含有量は1.9重量%となった。

比較例4

(出発原料の調製)

- 15 実施例1と同じ方法で行なった。

(蒸発工程)

一段目の蒸発工程までは実施例1と同様の方法で行い、二段目の蒸発工程は行なわなかった。

- 20 第一凝縮液と第一融解液中の遊離DEG含有量、第一融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含有量を表2に示す。

(分子蒸留工程)

- 25 上記操作により得られた第一融解液を29 kg/h rの供給量で流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が7 : 3となるように留分を留出させるために、温度197℃、圧力13 Paの条件で分子蒸留を行なった。留分は20.3 kg/h rで留出し、蒸留に要した時間は3.6時間であった。得られた留分の分析結果を表3に示す。

比較例4では、残存低沸点成分が5.1重量%ある状態で分子蒸留処理を行なったため、蒸発した溶媒と共にBHETなどの溶質が飛沫同伴し、真空手段手前

のコンデンサー内壁面に溶質が付着し、安定した分子蒸留操作が困難であった。

表 2

蒸発工程の凝縮液、融解液の分析結果

	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
蒸発工程での凝縮液と融解液中の遊離DEG含有量(重量%) ¹⁾	1. 4	1. 2	3. 1	1. 4
第一融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	5. 1	5. 1	0. 4	5. 1
第一融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	11. 1	11. 1	20. 4	11. 1
第二融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	0. 3	0. 3	—	—
第二融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	12. 0	12. 0	—	—

- 5 1) 実施例3の場合…第一、第二凝縮液と第二融解液中の遊離DEG含有量
比較例3、4の場合…第一凝縮液と第一融解液中の遊離DEG含有量
DEG：ジエチレングリコール
EG：エチレングリコール

10

表 3

分子蒸留の留分の分析結果

分子蒸留後の精製BHETの品質	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
精製BHETの収量 (kg)	70	61	70	61
光学密度(380nm)	0. 002	0. 000	0. 005	0.007
BHET含有量 (重量%)	99. 0	99. 2	96. 8	97.0
DEGエステル含有量 (重量%)	0. 7	0. 5	1. 9	2.5
オリゴマー含有量 (重量%)	0. 2	0. 2	1. 2	0.3
その他 (重量%)	0. 1	0. 1	0. 1	0.2

- BHET…ビス(2-ヒドロキシアチル)テレフタレート
DEGエステル…2-ヒドロキシアチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレート
15 MHET…モノ(2-ヒドロキシアチル)テレフタレート

比較例5～12

(出発原料の調製)

実施例1と同じ方法で行なった。

20

(一段目の蒸発工程)

出発原料を一段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、表4の蒸発条件で第一融解

液中のEGと遊離DEGとの合計含有量が5重量%となるようにした。

表4

比較例	5	6	7	8	9	10	11	12
温度(°C)	120	120	120	180	180	180	150	150
圧力(Pa)	200	500	2000	200	500	2000	200	2000
蒸発時間(hr)	4.0	4.6	5.5	2.8	3.2	3.9	3.2	4.3

- 5 第一融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含有量を表5に示す。

(二段目の蒸発工程)

実施例3と同様の方法で行なった。第一、第二凝縮液中と第二融解液中の遊離DEG含有量、第二融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含

- 10 有量を表5に示す。

(分子蒸留工程)

上記操作により得られた第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が7：3となるように留分を留出させた。得られた留分の分析結果を表6に示す。

- 15 比較例5～12では、一段目の蒸発工程を様々な蒸発条件で実施したが、いずれの場合にも精製BHETの品質または収量に何らかの影響が起こっていることがわかる。

表 5

蒸発工程の凝縮液、融解液の分析結果

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
第一、第二凝縮液と第二融解液中の遊離DEG含有量(重量%)	2.1	2.2	2.3	1.9	2.3	5.0	1.4	2.9
第一融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
第一融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	14.2	15.0	16.3	10.1	10.7	12.2	10.8	15.1
第二融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
第二融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	15.1	15.9	17.2	11.0	11.6	13.1	11.7	16.0

表 6

分子蒸留の留分の分析結果

分子蒸留後の精製BHETの品質	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
精製BHET収量 (kg)	68	70	70	50	66	70	63	70
光学密度(380nm)	0.005	0.005	0.006	0.004	0.006	0.008	0.003	0.007
BHET含有量 (重量%)	97.0	96.9	96.6	98.1	97.3	96.6	98.7	96.2
DEGエステル含有量 (重量%)	1.8	1.8	1.9	1.1	1.9	2.8	0.7	2.5
オリゴマー含有量 (重量%)	1.1	1.1	1.2	0.2	0.2	0.4	0.2	1.2
その他 (重量%)	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4	0.2	0.4	0.1

比較例 13～20

(出発原料の調製)

実施例 1 と同じ方法で行なった。

(一段目の蒸発工程)

実施例 3 と同じ方法で行なった。

(二段目の蒸発工程)

第一融解液を二段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、表 7 の蒸発条件で第二融解液中の E G と遊離 D E G との合計含有量が 0.3 重量%となるようにした。

表 7

比較例	13	14	15	16	17	18	19	20
温度(°C)	120	120	120	180	180	180	150	150
圧力(Pa)	40	80	300	40	80	300	40	300
蒸発時間(hr)	4.2	4.7	5.6	2.9	3.3	4.1	3.4	4.4

第一、第二凝縮液中と第二融解液中の遊離 D E G 含有量、第二融解液中の E G と遊離 D E G との合計含有量、オリゴマー含有量を表 8 に示す。

(分子蒸留工程)

上記操作により得られた第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が 7 : 3 となるように留分を留出させた。得られた留分の分析結果を表 9 に示す。

比較例 13～20 では、二段目の蒸発工程を様々な蒸発条件で実施したが、比較例 5～12 と同様に、いずれの場合にも精製 B H E T の品質または収量に何らかの影響が起こっていることがわかる。

表 8

蒸発工程の凝縮液、融解液の分析結果

	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
第一、第二凝縮液と第二融解液中の遊離DEG含有量(重量%)	1.9	2.0	2.1	1.7	2.1	2.9	1.2	2.4
第一融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
第一融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
第二融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
第二融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	14.4	15.2	16.5	11.7	12.0	13.5	11.0	15.3

表 9

分子蒸留の留分の分析結果

分子蒸留後の精製BHETの品質	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
精製BHET収量 (kg)	69	70	70	67	69	70	68	70
光学密度 (380nm)	0.004	0.004	0.005	0.003	0.005	0.007	0.003	0.006
BHET含有量 (重量%)	97.6	97.6	97.0	98.3	97.6	96.9	98.8	97.3
DEGエステル含有量 (重量%)	1.5	1.5	1.8	1.0	1.8	2.3	0.7	1.9
オリゴマー含有量 (重量%)	0.5	0.6	1.1	0.2	0.2	0.4	0.2	0.6
その他 (重量%)	0.4	0.3	0.1	0.5	0.4	0.4	0.3	0.2

実施例 5

(出発原料の調製)

使用済みペットボトルの粉碎フレーク 202 kg を B H E T およびそのオリゴマーの混合物 118 kg によって 280℃ の加熱下で予備解重合し、次いで該予備解重合物に解重合触媒として水酸化ナトリウム 0.96 kg と解重合溶液中での粗 B H E T 濃度が 20 重量% になるように E G を 1,800 kg 加えて、220℃ の加熱下でさらに解重合を進め、E G を溶媒とする解重合溶液 2,120 kg を得た。

この解重合溶液の温度を 80℃ まで下げ、含まれる異物や不純物を既存の方法で除去した後、25℃ まで冷却して B H E T の晶析を 5 時間行い B H E T 結晶を含有し E G を溶媒とするスラリーをフィルタープレスにかけて固液分離し、45 重量% の E G を含む粗 B H E T 結晶のケーキ 770 kg を得た。

上記操作により得たケーキを窒素雰囲気下、100℃ に加熱融解して、図 1 に示す蒸留工程での精製に出発原料として用いた。この出発原料中の全溶質濃度は 19.5 重量% で、全溶質あたり 4.0 重量% の D E G エステルを含み、電気伝導度は $0.4 \mu S/cm$ であった。

(一段目の蒸発工程)

出発原料を 50 kg/hr の供給量で一段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、温度 150℃、圧力 500 Pa の条件で低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間は 15.4 時間であり、低沸点成分を冷却した第一凝縮液の生成量は 21 kg/hr で、第一融解液の生成量は 29 kg/hr であった。

第一融解液中の E G と遊離 D E G との合計含有量、オリゴマー含有量を表 10 に示す。

(二段目の蒸発工程)

次に第一融解液を 29 kg/hr の供給量で二段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、温度 150℃、圧力 80 Pa の条件で残存低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間は 15.9 時間であり、低沸点成分を冷却した第二凝縮液の生成量は 2

kg/hrで、第二融解液の生成量は27kg/hrであった。

第一、第二凝縮液と第二融解液中の遊離DEG含有量、第二融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量、オリゴマー含有量を表10に示す。

(分子蒸留工程)

第二融解液を27kg/hrの供給量で流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が7:3となるように留分を留出させるために、温度195℃、圧力13Paの条件で分子蒸留を行った。留分は19kg/hrで留出し、蒸留に要した時間は15.7時間であった。なお、分子蒸留において内部コンデンサーの冷媒の一部に一段目の蒸発工程で得られた第一凝縮液を全量用いた。得られた留分の分析結果を表11に示す。

表10

蒸発工程の凝縮液、融解液の分析結果

	実施例5
蒸発工程での凝縮液と融解液中の遊離DEG含有量(重量%)	1.3
第一融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	5.1
第一融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	11.1
第二融解液中のEGと遊離DEGの含有量(重量%)	0.3
第二融解液中のオリゴマー含有量(重量%)	12.0

表11

分子蒸留の留分の分析結果

分子蒸留後の精製BHETの品質	実施例5
精製BHETの収量(kg)	296
光学密度(380nm)	0.000
BHET含有量(重量%)	99.2
DEGエステル含有量(重量%)	0.5
オリゴマー含有量(重量%)	0.2
その他(重量%)	0.1

実施例6

(出発原料の調製)

(予備解重合)

ポリメタキシリレンアジパミド（ナイロンMXD6）をガスバリア剤とするビール用多層着色ペットボトルを10重量%混合した使用済みペットボトル（ポリエチレンテレフタレートよりなる）を粉碎調整した平均サイズ8mm角の粉碎フレーク57kg、ならびにBHET25kgを800リットルの攪拌機付きオートクレープに仕込み、常圧下、温度250℃の加熱下で予備解重合した。

(解重合)

次いで該予備解重合物にEG418kg、および解重合触媒として水酸化ナトリウム0.23kgをそれぞれ加えて、圧力0.13MPa、温度220℃の条件でさらに解重合を進め、オートクレープに設置した精留塔の塔頂部から水等の低沸点分を留去しつつ60分間解重合を行い、EGを溶媒とする解重合反応溶液500kgを得た。

(固形異物の除去)

該反応溶液を180℃に降温して該反応溶液中に含まれる分解されなかった固形異物（キャップ、ラベル等）を60メッシュのラインストレーナーで除去し、800リットルの冷却槽へ移送した。

(脱色処理)

冷却槽にて80℃まで冷却し粒径1μm以上の顔料、微粒子等の異物をフィルターで除去し、次いで活性炭（三菱化学（株）製「ダイアホープ008」105kg）を充填した脱色塔に温度80℃、空間速度0.57hr⁻¹で解重合反応溶液を通過させた後、粒径1μm以上の微粒子、微粉炭等の異物をフィルターで除去した。

(カチオン交換処理)

次に該反応溶液をカチオン交換体（ロームアンドハース社製カチオン交換樹脂「アンバーライトIR-120B」25リットル）を充填した脱カチオン塔に温度80℃、空間速度4.8hr⁻¹でカチオン交換処理を行った。

(アニオン交換処理)

その後、連結配管内を30秒で通過させてアニオン交換体（ロームアンドハー

ス社製アニオン交換樹脂「アンバーライトIRA96SB」30リットルとカチオン交換樹脂「アンバーライトIR-120B」30リットルの混合物)を充填した脱アニオン塔に温度80℃、空間速度2hr⁻¹でアニオン交換処理に付し、脱イオン処理を行った。

該反応溶液のpHはカチオン交換処理前で5.2、カチオン交換処理後で1.8、アニオン交換処理後で4.9であった。該反応溶液の電気伝導度はカチオン交換処理前で537μS/cm、アニオン交換処理後で0.4μS/cmであった。また、アニオン交換処理後の反応溶液の全溶質は19.5重量%で、全溶質あたりのDEGエステルの含有量は4.0重量%であった。また、固形分(溶質)中のガスバリア剤成分(ナイロンMXD6に由来する成分)の含有量は0.6重量%であった。

(晶析工程)

前記脱イオン処理液を晶析槽において、80℃から25℃まで0.2℃/分の速度で冷却し、25℃で5時間維持して晶析した。得られた結晶の平均粒子径は60μmであった。

(固液分離工程)

その後、25℃で、通気度が5cm³/min・cm²の濾布を用いたフィルタープレスで固液分離を行って、60重量%の粗BHETを含有するケーキ145kg(採取率29重量%)を得た。該ケーキ中のガスバリア剤成分の含有量は0.1重量%であった。この操作により得たケーキを窒素雰囲気下、100℃に加熱融解して、図1に示す蒸留工程での精製に出発原料として用いた。

(一段目の蒸発工程)

出発原料を50kg/hrの供給量で一段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、温度150℃、圧力500Paの条件で低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間は15.4時間であり、低沸点成分を冷却した第一凝縮液の生成量は21kg/hrで、第一融解液の生成量は29kg/hrであった。第一融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量は、5.0重量%であった。

(二段目の蒸発工程)

次に第一融解液を29 kg/h rの供給量で二段目の流下薄膜式蒸発装置に供給し、温度150℃、圧力80 Paの条件で残存低沸点成分を蒸発させた。蒸発処理時間は15.9時間であり、低沸点成分を冷却した第二凝縮液の生成量は2 kg/h rで、第二融解液の生成量は27 kg/h rであった。第二融解液中のEGと遊離DEGとの合計含有量は、0.3重量%であった。

(分子蒸留工程)

第二融解液を27 kg/h rの供給量で流下薄膜式分子蒸留装置に供給し、留分と蒸留釜残との重量比が7:3となるように留分を留出させるために、温度195℃、圧力13 Paの条件で分子蒸留を行った。留分は19 kg/h rで留出し、蒸留に要した時間は15.7時間であった。得られた留分の分析結果を表12に示す。

得られた精製BHETの380 nmにおける光学密度は0.002であり、ガスバリア性のポリマー由来の成分は検出されなかった。この結果から、ガスバリア性を有する着色ペットボトルといえども、本発明の方法を採用することでリサイクルが可能であることを確認できた。

表12

分子蒸留の留分の分析結果

分子蒸留後の精製BHETの品質	実施例6
精製BHETの収量 (kg)	61
光学密度(380nm)	0.002
BHET含有量 (重量%)	99.0
DEGエステル含有量 (重量%)	0.6
オリゴマー含有量 (重量%)	0.2
その他 (重量%)	0.2
ガスバリア剤成分 (重量%)	検出されず

発明の効果

以上に説明したように、本発明によれば、粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液、特にポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルをエチレングリコールを用いて分解して得た、

ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートを主たる溶質として含み、エチレングリコールを主たる溶媒とする分解生成溶液（EG溶液）から、精製処理過程での不純成分、特にDEG、DEGエステルおよびオリゴマーの副生を極力抑え、かつ、これら不純成分に加えてガスバリア剤成分を効率良く分離して高純度のBHETを得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の精製方法は、ポリエチレンテレフタレート成形品、特にポリエチレンテレフタレート製ボトルの回収、再利用するいわゆるマテリアルリサイクルの分野において有用である。

請 求 の 範 囲

1. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を、

（1）該溶液を飽和溶解度以上の温度から15～30℃の範囲の温度まで冷却し、かつ、この範囲の温度に少なくとも1時間維持する晶析工程、および

（2）析出したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを主成分とする析出物を15～30℃の範囲の温度に維持しながら固液分離し、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを主成分とするケーキを得る固液分離工程、からなる工程で精製する、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートの精製方法。

2. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液中の全溶質濃度が10～30重量%である、請求項1に記載の方法。

3. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液が、副溶質として全溶質当たり1～8重量%の2-ヒドロキシエチル[2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル]テレフタレートを含む溶液である、請求項1に記載の方法。

4. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液が、副溶質としてガスバリア剤成分を含む溶液である、請求項1に記載の方法。

5. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液の電気伝導度が、0.2～0.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の溶液である、請求項1に記載の方法。

6. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液が、ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルをエチレングリコールで分解し、次いで脱色・脱イオン処理して得た溶液である、請求項1に記載の方法。

7. ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルが使用済みペットボトルであり、該ペットボトルの少なくとも一部に紫外線カット剤を含む着色ペットボトルを含むことができる、請求項6に記載の方法。

8. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を冷却後15～30℃の範囲の温度で維持する時間が1～12時間である、請求項1に記載の方法。

9. 析出物の平均粒子径が40～200 μm である、請求項1に記載の方法。

10. ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートの主成分とする析出物を、通気度が3～30 $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ の濾布を用いたフィルタープレスで固液分離する、請求項1に記載の方法。

11. 粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を、

(1) (a) 該溶液を第一蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力300～1,000 Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が3～10重量%の第一融解液を得る一段目の蒸発工程と、

(b) 該第一融解液を第二蒸発装置に導入し、温度130～170℃、圧力50～250 Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が0.45重量%以下の第二融解液を得る二段

目の蒸発工程とからなる蒸発工程、および

(2) 該第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に導入し、温度 180～220℃、圧力 25 Pa 以下の条件で蒸留し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの主成分とし、2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレート含有量が 1.5 重量%以下であり、かつ、オリゴマー含有量が 1 重量%以下である留分を得る分子蒸留工程、
からなる工程で精製する、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの精製方法。

12. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液中の全溶質濃度が、5～85 重量%である、請求項 11 に記載の方法。

13. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液が、副溶質として全溶質当たり 1～8 重量%の 2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレートを含む溶液である、請求項 11 に記載の方法。

14. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液の電気伝導度が、0.2～0.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ である、請求項 11 に記載の方法。

15. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液が、ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルをエチレングリコールで分解し、次いで脱色・脱イオン処理して得た溶液、又は該溶液を晶析処理に付して、濾別により得られたケーキを融解した液である、請求項 11 に記載の方法。

16. 蒸発工程からの低沸点成分を冷却させた凝縮液中の遊離ジエチレングリコ

ールと該第二融解液中の遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が、該凝縮液と該第二融解液との合計量の2重量%以下である、請求項11に記載の方法。

17. 第二融解液中のオリゴマー含有量が15重量%以下である、請求項11に記載の方法。

18. 分子蒸留工程での留分と蒸留釜残との重量比が9:1~5:5である、請求項11に記載の方法。

19. 一段目の蒸発工程で蒸発させた低沸点成分を、分子蒸留工程のコンデンサーの冷媒の少なくとも一部に用いる、請求項11に記載の方法。

20. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を、

(1) 該溶液を飽和溶解度以上の温度から15~30℃の範囲の温度まで冷却し、かつ、この範囲の温度に少なくとも1時間維持する晶析工程、

(2) 析出したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを主成分とする析出物を15~30℃の範囲の温度に維持しながら固液分離し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを主成分とするケーキを得る固液分離工程、

(3) (a) 該ケーキの融解液を第一蒸発装置に導入し、温度130~170℃、圧力300~1,000Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が3~10重量%の第一融解液を得る一段目の蒸発工程と、

(b) 該第一融解液を第二蒸発装置に導入し、温度130~170℃、圧力50~250Paの条件で、低沸点成分を蒸発させ、エチレングリコールと遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が0.45重量%以下の第二融解液を得る二段目の蒸発工程とからなる蒸発工程、および

(4) 該第二融解液を流下薄膜式分子蒸留装置に導入し、温度180~220℃、

圧力25Pa以下の条件で蒸留し、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート
を主成分とし、2-ヒドロキシエチル[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]
テレフタレート含有量が1.5重量%以下であり、かつ、オリゴマー含有量が1
重量%以下である留分を得る分子蒸留工程、
からなる工程で精製する、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの精製
方法。

21. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリ
コール溶液中の全溶質濃度が10~30重量%である、請求項20に記載の方法。

22. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリ
コール溶液が、副溶質として全溶質当たり1~8重量%の2-ヒドロキシエチル[2
-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]テレフタレートを含む溶液である、請求項
20に記載の方法。

23. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリ
コール溶液が、副溶質としてガスバリア剤成分を含む溶液である、請求項20に
記載の方法。

24. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリ
コール溶液の電気伝導度が、0.2~0.6 μ S/cmの溶液である、請求項2
0に記載の方法。

25. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリ
コール溶液が、ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルをエチ
レングリコールで分解し、次いで脱色・脱イオン処理して得た溶液である、請求
項20に記載の方法。

26. ポリエチレンテレフタレートの主成分とするポリエステルが使用済みペットボトルであり、該ペットボトルの少なくとも一部に紫外線カット剤を含有した着色ペットボトルを含むことができる、請求項25に記載の方法。

27. 粗ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を冷却後15～30℃の範囲の温度で維持する時間が1～12時間である、請求項20に記載の方法。

28. 析出物の平均粒子径が40～200 μm である、請求項20に記載の方法。

29. ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの主成分とする析出物を、通気度が3～30 $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ の濾布を用いたフィルタープレスで固液分離する、請求項20に記載の方法。

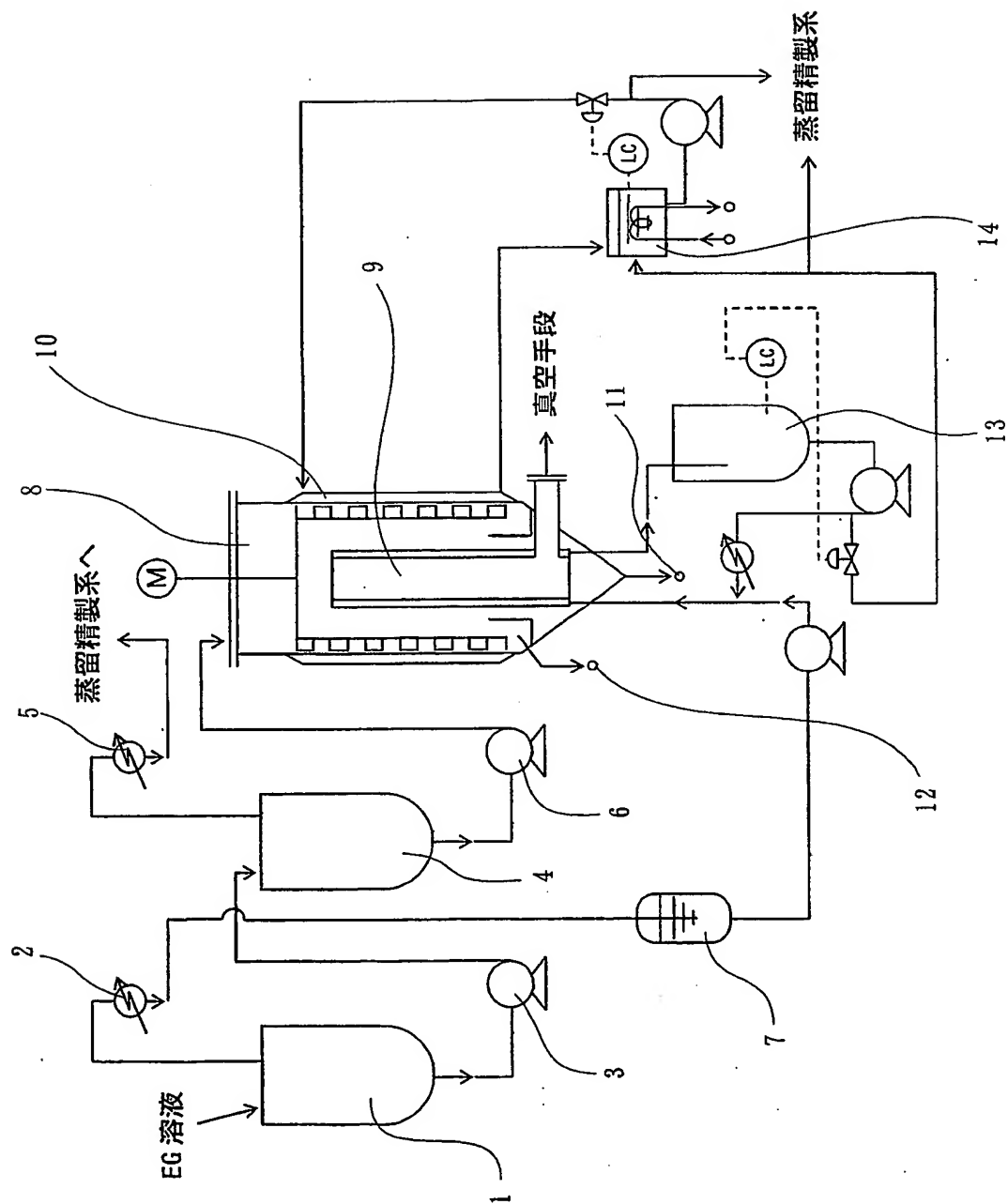
30. 蒸発工程からの低沸点成分を冷却させた凝縮液中の遊離ジエチレングリコールと該第二融解液中の遊離ジエチレングリコールとの合計含有量が、該凝縮液と該第二融解液との合計量の2重量%以下である、請求項20に記載の方法。

31. 第二融解液中のオリゴマー含有量が15重量%以下である、請求項20に記載の方法。

32. 分子蒸留工程での留分と蒸留釜残との重量比が9:1～5:5である、請求項20に記載の方法。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C69/82, 67/52, 67/54, 67/03, C08J11/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C69/82, 67/52, 67/54, 67/03, C08J11/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-121173 A (AIES Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), (Family: none)	1-32
A	JP 2000-53802 A (AIES Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), (Family: none)	1-32
A	JP 48-96546 A (Teijin Ltd.), 10 December, 19973 (10.12.73), (Family: none)	1-32
A	GB 1143072 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 19 February, 1969 (19.02.69), & DE 1618526 A1 & FR 1508857 A1	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2003 (05.08.03)Date of mailing of the international search report
26 August, 2003 (26.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/56970 A1 (AIES Co., Ltd.), 09 August, 2001 (09.08.01), & EP 1254888 A1 & US 2003/50499 A1	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06878

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A group of inventions of claims 1-10 and 20-32 comprises the step of crystallizing an ethylene glycol solution containing crude bis (2-hydroxyethyl) terephthalate under specific conditions and subjecting the obtained mixture to solid-liquid separation, while a group of inventions of claims 11-19 does not comprise the above step and is characterized by the step of conducting evaporation and distillation under specific conditions. There is no technical relationship between the groups of inventions involving a common special technical feature, and the groups of inventions are not considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C69/82, 67/52, 67/54, 67/03, C08J11/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C69/82, 67/52, 67/54, 67/03, C08J11/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-121173 A(株式会社アイエス)2002.04.23(ファミリーなし)	1-32
A	JP 2000-53802 A(株式会社アイエス)2000.02.22(ファミリーなし)	1-32
A	JP 48-96546 A(帝人株式会社)1973.12.10(ファミリーなし)	1-32
A	GB 1143072 A(IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED)1969.02.19 & DE 1618526 A1 & FR 1508857 A1	1-32

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.08.03

国際調査報告の発送日

26.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/56970 A1 (株式会社アイエス) 2001. 08. 09 & EP 1254888 A1 & US 2003/50499 A1	1 - 3 2

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10及び20-32に記載された発明は、粗ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを含むエチレングリコール溶液を特定の条件で晶析し、固液分離する工程を含むのに対し、請求の範囲11-19に記載された発明は、上記の晶析し、固液分離する工程を含まず、特定の条件で蒸発及び蒸留する工程を特徴とする発明であるから、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係になく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。